

DOI: 10.24850/j-tyca-14-06-01

Artículos

**Cinética e isotermas de adsorción del arsénico (III) en
solución acuosa mediante carbón activado con
estructura nanoporosa obtenido de lodos orgánicos de
aguas residuales**

**Kinetics and isotherms of adsorption of arsenic (III) in
aqueous solution using activated carbon with
nanoporous structure obtained from organic sewage
sludge**

Richar Cayo-Dominguez¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3518-0051>

Claudia Montalvo-Achic-Huamán², ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3126-9486>

Noe Benjamin Pampa-Quispe³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8072-249X>

¹Universidad Peruana Unión, Lima, Perú, richarcayo8@gmail.com

²Universidad Peruana Unión, Lima, Perú, claudia22montalvo@gmail.com

³Universidad Nacional de Juliaca y Universidad Peruana Unión, Lima, Perú, nbpampaq.doc@unaj.edu.pe



Autor para correspondencia: Noe Benjamin Pampa-Quispe,
nbpampaq.doc@unaj.edu.pe

Resumen

El objetivo de la investigación fue estudiar el proceso de adsorción de iones de As (III) con carbón activado de estructura nanoporosa obtenido de lodos orgánicos de aguas residuales. La obtención del carbón activado se realizó mediante una activación química usando ZnCl_2 y una activación térmica a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los ensayos de adsorción se realizaron colocando en contacto 16 g/l de carbón activado con soluciones de 0.247, 0.406, 0.564, 0.683 y 0.801 mg/l de As (III) en vasos precipitados de 1 l a un tiempo de 24 horas. Todos los ensayos fueron sometidos a una velocidad de agitación de 720 RPM, a temperatura de $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ y al pH natural de las muestras en laboratorio, el cual fue 3. Los resultados de la caracterización de carbón indicaron que este adsorbente presentó una estructura nanoporosa con presencia de grupos funcionales (hidroxilo y carboxilo). En cuanto a los ensayos de adsorción de As (III), se determinó que el carbón activado logró reducir la concentración del metal hasta 0.004 mg/l, valor que está por debajo de los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el consumo de agua. Finalmente se concluye que el carbón activado presentó una eficiencia de 98.4 % de adsorción de iones de As (III) y los datos experimentales mostraron un mayor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden y a la isoterma de Freundlich, lo cual indica que el proceso de adsorción de As

(III) se realiza en centros energicamente heterogéneos mediante una interacción físico-química entre el metal y el adsorbente.

Palabras clave: adsorción, arsénico, carbón activado, isothermas, nanoporos.

Abstract

The objective of this investigation was to study the process of absorption of As (III) ions through activated carbon nanopores derived from organic sewage sludge. The adsorption tests were carried out by placing 16 g/l of activated carbon in contact with solutions of 0.247, 0.406, 0.564, 0.683 and 0.801 mg/l of As (III) in 1L beakers at a time of 24 hours. All the tests were submitted to an agitation speed of 720 RPM, a temperature of $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the natural pH of the samples. The results of carbon characterization show that this absorbent presented a nanoporous structure with the presence of functional groups (hydroxyl and carboxyl). As for the As (III) adsorption tests, it was determined that activated carbon managed to reduce the metal concentration to 0.004 mg/l, a value that is below those established by the World Health Organization (WHO) for water consumption. Finally, it was concluded that activated carbon showed a 98.4 % efficiency in the absorption of As (III) ions and the experimental data presented a bigger adjustment to the pseudo-second-order model and to Freundlich isotherm, which indicates that the process of absorption of As (III) ions is done in strongly heterogeneous centers through a physical-chemical interaction between the metal and the absorbent.

Keywords: Adsorption, arsenic, activated carbon, isotherms, nanopores.

Recibido: 27/10/2020

Aceptado: 04/04/2022

Publicado Online: 07/07/2022

Introducción

En el mundo se estima que más de 100 millones de habitantes están expuestos a la contaminación del agua y alimentos por arsénico, siendo Bangladesh, China, Taiwán, EUA y Pakistán los países que presentan un contenido alarmante de arsénico (Chakraborti, 2016). En América Latina, aproximadamente 4 millones de personas están expuestas a este contaminante presente en el agua potable, siendo las naciones más afectadas El Salvador, Nicaragua, México, Argentina, Chile, Perú y Bolivia (CRC Press *et al.*, 2008). Asimismo, en el Perú hay aproximadamente más de 250 mil personas expuestas al arsénico debido a la presencia de dicho contaminante en fuentes de agua naturales superficiales y subterráneas ubicadas en el sur del país (Castro-de-Esparza, 2009). De igual forma, el estudio del grado de contaminación por arsénico en aguas subterráneas y superficiales en diversos distritos del Perú evidencia que el 86 % de muestras analizadas supera la concentración máxima de 0.01 mg/l de arsénico establecido por la OMS (George *et al.*, 2014).

La principal fuente de exposición humana al arsénico es el agua subterránea contaminada y la ingesta de ésta llega a producir efectos crónicos en la salud, como algunos estigmas dérmicos que pueden convertirse en cáncer de piel, cáncer de vejiga y cáncer de pulmón (Mandal, 2017), además de enfermedades cardiovasculares, neurológicas y diabéticas, agravando la salud de las personas (Kadirvel *et al.*, 2007).

En tal contexto, para reducir la concentración de ese metal y evitar sus efectos dañinos en el ambiente y salud de las personas se han empleado diferentes tecnologías de tratamiento: precipitación química, coagulación-floculación, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, de todos estos métodos mencionados, la adsorción es la más simple y rentable (Bazrafshan, Faridi, Mostafapour, & Mahvi, 2013; Gallegos-Garcia, Ramírez-Muñiz, & Song, 2012; Shukla, Pai, & Shendarkar, 2006; Yao, Liu, & Shi, 2014). Entre los diversos adsorbentes que existen, la adsorción sobre carbón activado ha demostrado ser una de las metodologías de tratamiento fisicoquímico más efectivo y confiable (Tefera *et al.*, 2013; Urbain, Aimé, Jacques, & Albert, 2013). Debido a su gran área de superficie y estructura porosa, puede adsorber gases dispersos y/o compuestos presentes en líquidos.

En los últimos años se ha prestado mucha atención a la síntesis de carbones activados a partir de los lodos de aguas residuales municipales para la adsorción de contaminantes gaseosos como el tolueno, sulfuro de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y contaminantes líquidos, como fenol, tinte, etcétera (Chiang & You, 1987; Lu & Lau, 1996). Estudios realizados por Rozada, Otero, Morán y García (2008) han

demostrado la eficiencia de lodos de aguas residuales como carbones activos para la remoción de mercurio (Hg), plomo (Pb), cobre (Cu) y cromo (Cr) en medios acuosos. De la misma manera, Wongrod, Simon, van Hullebusch, Lens y Guibaud (2018), y Yao *et al.* (2014), al emplear como adsorbentes carbones activados elaborados a partir de lodos residuales, lograron la adsorción del 72 y 89.7 % de As, respectivamente.

Por lo tanto, el propósito de la presente investigación fue estudiar la cinética e isothermas de adsorción de iones de arsénico (III) en soluciones acuosas con carbón activado de estructura nanoporosa obtenido de lodos orgánicos de aguas residuales.

Materiales y métodos

Escenario de la investigación

Los ensayos de adsorción de arsénico (III) mediante carbón activado a base de lodos activos se desarrollaron en las instalaciones del laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Peruana Unión (UPeU) de la ciudad de Lima. Por otro lado, los análisis de caracterización de lodos de aguas residuales y concentración de arsénico de los ensayos fueron realizados en el Laboratorio Delta Lab S. A. C.; la caracterización de carbón activado por microscopía de electrónica de barrido (SEM), en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Ingeniería; y el análisis de espectroscopia

infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), en el Laboratorio de Investigación y Certificaciones (LABICER), perteneciente a la Universidad Nacional de Ingeniería.

Adquisición y caracterización de lodos

Los lodos empleados en la presente investigación se obtuvieron de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Manchay, Pachacamac. Para la caracterización de los lodos activos se tomaron muestras del contenedor de lodos, estableciendo cuatro puntos de muestreos. Para la caracterización química del lodo se tomó una muestra de 2.0 kg, mientras que para la caracterización microbiológica se tomó una muestra de 0.5 kg. Ambas muestras se llevaron al laboratorio, donde se analizó mediante el análisis de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con espectroscopía de emisión atómica (AES) para la determinación de metales y elementos traza en agua y residuos; coliformes fecales con técnica de números más probable; y protozoarios y helmintos patógenos mediante el método de Baillenger.

Síntesis de carbón activado nanoporoso

Los lodos obtenidos de la PTAR fueron secados a 105 °C durante 24 horas en estufa; se enfrió a temperatura ambiente para luego ser triturado hasta un tamaño uniforme. Luego, el lodo seco se puso en contacto con

una solución de ZnCl_2 3M en relación de 1:2; es decir, cada 1 g de lodo se puso en contacto con 2 ml de ZnCl_2 durante 24 horas. Después se retiró el líquido sobrenadante y las muestras se sometieron a secado en la estufa a 105 °C por 24 horas. Las muestras impregnadas con ZnCl_2 luego se pirolizaron en una mufla a 650 °C durante 60 minutos. Después de enfriar, la muestra carbonizada se lavó con 250 ml de HCl 1M y se secó de nuevo en la estufa a 105 °C durante 24 horas.

El carbón activado obtenido se trituyó y tamizó en un tamiz de tamaño de malla de número 16 para obtener partículas de 1.18 mm. Una vez obtenidas las muestras de carbón activado se colocaron en bolsas ziploc y se conservaron en un desecador con gel sílica para evitar la captación de humedad.

Preparación de soluciones de arsénico

Para las soluciones de agua con As experimental a escala laboratorio se preparó la solución madre de 1 mg/l de As (III) empleando 1.3337 g de As_2O_3 en 1 l de agua destilada. La solución fue sometida a agitación usando un agitador magnético a 2 000 RPM durante 4 horas a una temperatura de 60 °C para garantizar la completa dilución del compuesto. A partir de esta solución se obtuvieron concentraciones decrecientes de 0.80, 0.68, 0.56, 0.41 y 0.25 mg/l de As (III), las cuales se analizaron con el método SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part. 3114 B y C, 23rd ed. 2017-arsénico y selenio por generación de hidruro/espectrometría de absorción atómica (Rice, Eaton, & Baird, 2017).

Ensayos de adsorción

Para el desarrollo de la investigación se realizaron ensayos previos, a fin de determinar la dosis óptima de carbón activado y el tiempo de agitación óptimo con la que se trabajarían los demás ensayos para analizar la influencia del carbón activo frente a las diversas concentraciones de arsénico.

La dosis óptima de carbón activado se determinó mediante ensayos duplicados, empleando dosis de 4, 8, 12, 16 y 20 g/l, las cuales fueron puestas en contacto con una solución de 0.25 mg/l de As (III) a temperatura ambiente y a 720 RPM durante 24 horas. Con estos ensayos se determinó que la dosis óptima fue de 16 g/l.

El tiempo de ensayo óptimo se determinó mediante ensayos duplicados empleando 16 g/l de carbón activado en una solución de 0.564 mg/l de As (III) a tiempos de contacto de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas. Con estos ensayos se determinó que el tiempo de contacto óptimo para realizar los ensayos posteriores fue de 24 h. Asimismo, los resultados obtenidos en estos ensayos se utilizaron para modelar las cinéticas de adsorción.

Luego de haber llevado a cabo los ensayos previos para determinar la dosis óptima de carbón activado y el tiempo óptimo de agitación, se procedió a realizar los ensayos para determinar la influencia del carbón activado en la remoción de arsénico, y estudiar la cinética e isothermas de

adsorción. Este ensayo consistió en poner en contacto 16 g/l de carbón activado con soluciones de 0.247, 0.406, 0.564, 0.683 y 0.801 mg/l de As (III) en vasos precipitados de 1 l y someterlas a agitación utilizando un agitador magnético a 720 RPM durante 24 horas. Cabe recalcar que todos los ensayos se efectuaron a una temperatura de $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ y un pH ácido de 3. Luego de la corrida de los ensayos, las muestras fueron filtradas, preservadas con HNO_4 y llevadas inmediatamente a un laboratorio para determinar la concentración final de As (III) mediante el método SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part. 3114 B y C, 23rd ed. 2017-arsénico y selenio por generación de hidruro/espectrometría de absorción atómica (Rice *et al.*, 2017).

Ecuaciones y modelos empleados

Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción (q_e , mg/g) del carbón activado se calculó mediante la Ecuación (1):

$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de metal en la solución (mg/l); C_e , la concentración final de metal en la solución (mg/l); V , el volumen de la solución (L), y m es la masa del adsorbente (g).

Modelos matemáticos cinéticos

Los datos experimentales obtenidos a partir de los ensayos donde se realizó la variación del tiempo de agitación fueron analizados mediante los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Para realizar la modelación de datos a la cinética de pseudo primer orden se usó la Ecuación (2):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

Donde K_1 es la constante de pseudo-primer orden (min^{-1}), q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y para un tiempo t . Los valores numéricos de k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la ecuación de pseudo-primer orden.

Para realizar la modelación de datos a la cinética de pseudo segundo orden se usó la Ecuación (3):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Donde K_2 es la constante de pseudo-segundo orden (g/mg.h). Los valores numéricos de K_2 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden.

Por otro lado, para analizar y determinar el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción se empleó el diseño de regresión.

Isotermas de adsorción

Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción fueron modelados a la isoterma de Langmuir y Freundlich. Los datos de los ensayos fueron modelados a la isoterma de Langmuir de acuerdo con la Ecuación (4):

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

Donde q_{\max} es la máxima cantidad de adsorción de metal/peso de adsorbente (mg/g) y b es la constante de equilibrio de adsorción (l/mg). Estos valores son obtenidos de la pendiente de la gráfica lineal de la isoterma de Langmuir.

Por otro lado, para modelar los datos a la isoterma de Freundlich se empleó la Ecuación (5):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{Ln/g}$); n es el exponente de Freundlich y $1/n$ es la pendiente de la gráfica de la isoterma de Freundlich, la cual indica la intensidad de adsorción.

Asimismo, para el analizar y determinar el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos de las isotermas se empleó el diseño de regresión.

Resultados y discusiones

Análisis de lodos orgánicos de aguas residuales

Rulkens (2008) menciona que los lodos orgánicos de aguas residuales presentan material orgánico como proteínas, carbohidratos, grasas y aceites; material inorgánico como metales, y a la vez una amplia selección de organismos vivos y muertos. Por ello, en la Tabla 1 y Tabla 2 se muestra la composición inorgánica y biológica del lodo empleado en la presente investigación.

Tabla 1. Análisis de metales por ICP del lodo orgánico de aguas residuales.

Metal	(mg/kg MS)	Metal	(mg/kg MS)	Metal	(mg/kg MS)	Metal	(mg/kg MS)
Aluminio	4 410	Cerio	< 0.25	Litio	< 1.21	Silicio	100.8
Antimonio	< 0.54	Cobalto	<0.10	Magnesio	6 328	Sodio	1 068
Arsénico	< 2.21	Cobre	109.2	Manganeso	133.3	Talio	< 0.74
Bario	88.76	Cromo	<0.03	Molibdeno	< 0.06	Titanio	37.60
Berilio	< 0.03	Estaño	<0.73	Níquel	< 0.05	Vanadio	29.03
Boro	< 1.99	Estroncio	>100.0	Plata	< 0.16	Zinc	550.7
Cadmio	< 0.04	Fósforo	>20000	Potasio	4 298		
Calcio	31 210	Hierro	4 840	Selenio	< 0.82		

Tabla 2. Composición biológica de lodo orgánico de aguas residuales.

Organismos		Unidad	Resultado
Coliformes	Coliformes fecales	NMP/g	4.6 x 10 ⁹
Protozoarios	<i>Entamoeba coli</i>	NºOrg/g	0
	<i>Endolimax nana</i>		0
	<i>Blastocystis hominis</i>		0
	<i>Entamoeba hyltolitica</i>		0
	<i>Giardia duodenalis</i>		0
	<i>Balantidium coli</i>		0
	<i>Cryptosporidium sp.</i>		0
	<i>Trichomonas hominis</i>		0
Helmintos	<i>Ascaris lumbricoides</i>	Núm. org/g o huevos /g	0
	<i>Strongyloides stercoralis</i>		50
	<i>Trichuris trichiura</i>		0
	<i>Taenia sp</i>		50
	<i>Hymenolepis nana</i>		0
	<i>Fasciola hepatica</i>		0

Los resultados mostrados en Tabla 1 evidencian que algunos metales presentes en el lodo se encuentran en elevadas concentraciones. Estos valores podrían causar una preocupación a la hora de emplear los lodos como material adsorbente. No obstante, los estudios realizados por Park, Kang y Kim (2008) indican que al convertir el lodo a carbón activado mediante el proceso de pirólisis permitiría concentrar los metales en el carbón activado evitando su posterior lixiviación en el proceso de adsorción. Por otro lado, la concentración de los diferentes organismos microbiológicos mostrados en el Tabla 2 evidencian la presencia de coliformes fecales, *Strongyloides stercoralis* y *Taenia* sp. Sin embargo, según Rojas, Gutiérrez y Colina (2016), la conversión del lodo a carbón activado mediante el proceso de pirólisis también permite la eliminación total de microorganismos patógenos. Así, se puede inferir que los metales y coliformes presentes en la composición del lodo mostrados en la Tabla 1 y Tabla 2 no representarían daño para la salud de las personas después de que éste atravesase el proceso de pirólisis para convertirse en carbón activo.

Caracterización del carbón activado nanoporoso

Análisis morfológico del carbón activado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 1 se observa la presencia de poros en la superficie del carbón activado, lo cual evidencia el efecto del agente activante (ZnCl_2) en la estructura del material. Esto se realiza debido al proceso de lavado de la materia prima con el activante químico aplicado que ayuda a crear nuevas cavidades o cráteres que aportan a la estructura porosa del carbón activado y, por ende, garantiza una mayor remoción de metales. Asimismo, Rio, Faur-Brasquet, Le-Coq, Courcoux y Cloirec (2005) afirman la importancia del empleo de algún agente activante, pues ensayos realizados por estos autores demostraron que el empleo de lodo como material adsorbente sin un proceso de activación presenta una menor eficiencia en la remoción de metales debido a la estructura lisa del material.

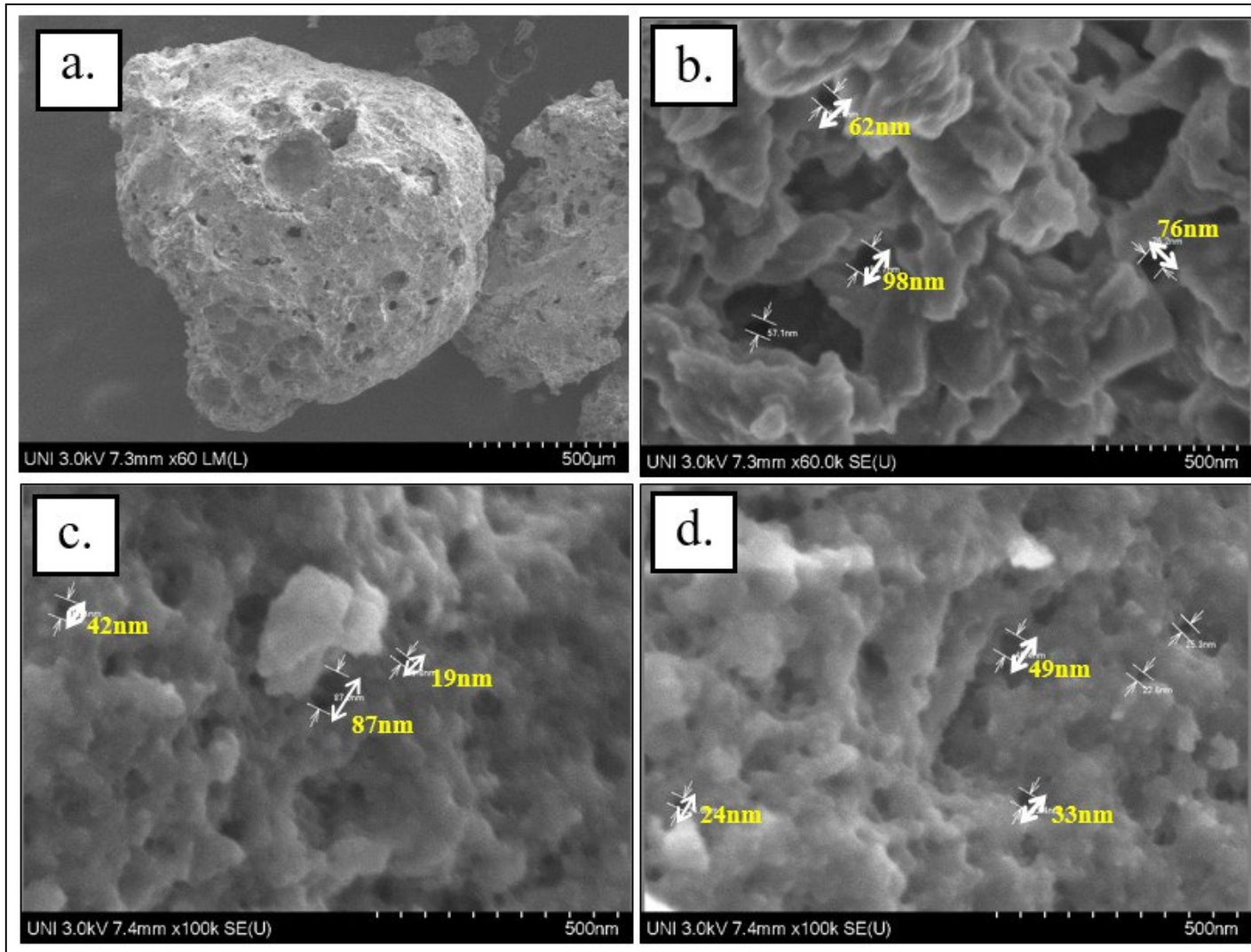


Figura 1. Microfotografía del carbón activado mediante la técnica SEM con ampliaciones de (a) 60x, (b) 60 000x, (c) 100 000x y (d) 100 000x.

En la Figura 1a, con un aumento de 60x, se observa la presencia de algunos poros en la superficie del carbón activado. La ampliación a 60 000x en la Figura 1b permite observar la presencia de poros del tamaño

de 57 a 98 nm. Con un aumento de 100 000x se aprecia claramente en las Figuras 1c y 1d la formación de poros de 19, 24, 49 y 87 nm. Por lo tanto, el análisis de microscopía de barrido evidencia que los nanoporos encontrados en la superficie son de un tamaño menor a 100 nm.

Por otro lado, las imágenes obtenidas a partir del análisis de microscopía de barrido fueron sometidas al programa IMAGE-J para calcular el tamaño de poros de una determinada área y determinar si el tamaño de los mismos sigue una distribución normal.

La Figura 2 evidencia que los tamaños de poros presentes en la superficie del carbón activado siguen una distribución normal. Asimismo, el tamaño promedio de poros según la distribución Gaussiana es de 86.7 nm, y en su mayoría las muestras presentan un tamaño entre 70 y 95 nm. Murray (2008) corrobora indicando que los nanoporos son cavidades de tamaño manométrico entre 1 y 100 nm. Por lo tanto, con estos datos se afirma que el carbón activado elaborado a partir de lodos de una PTAR presenta nanoporos.

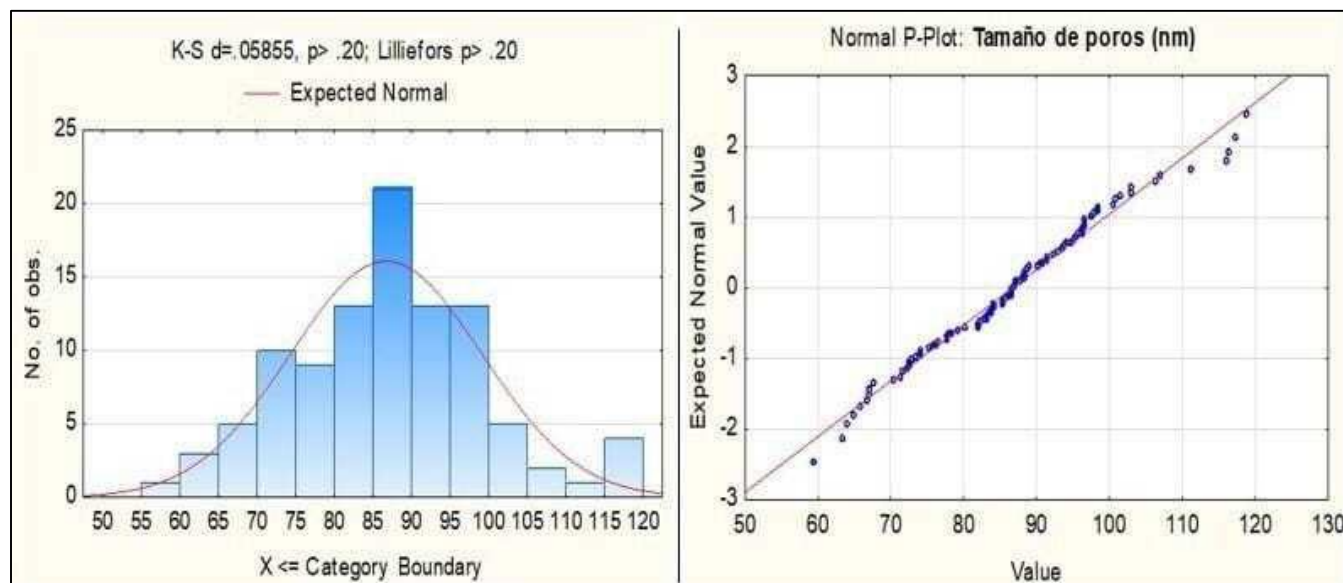


Figura 2. Distribución de normalidad para el tamaño de poros de carbón activado.

Análisis químico superficial del carbón activado mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados del análisis químico superficial del carbón activado a base de lodos orgánicos de aguas residuales se muestran en la Tabla 3 y Figura 3.

Tabla 3. Identificación de grupos funcionales encontrados en el carbón activado.

Pico característico (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional	Rango de absorción teórico (cm ⁻¹)
3 368.7	O-H	Tensión	3 700-3 200
2 927.0	O-H	Tensión	3 200-2 700
1 611.2	C=C	Tensión	1 620-1 610
1 401.4	O-H	Flexión	1 440-1 395
1 031.6	C-O	Tensión	1 050-1 000
873.3	C-H	Flexión	900-860

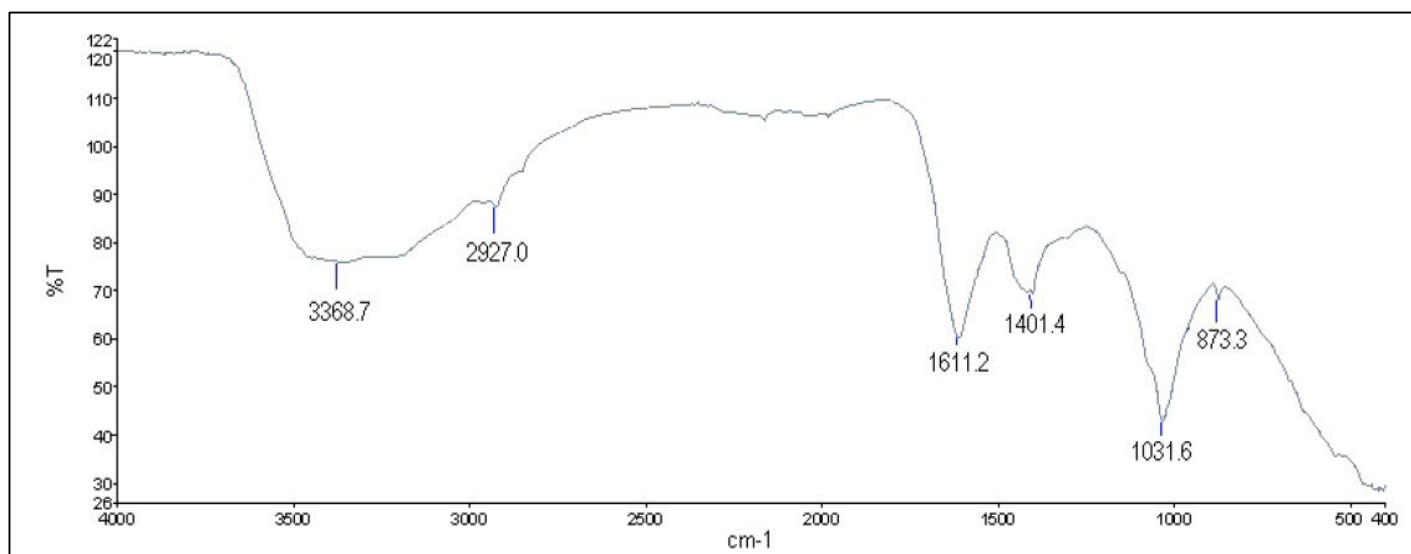


Figura 3. Análisis químico del carbón activado mediante espectroscopia por transformada de Fourier.

En la Figura 3 se observa la presencia de picos en el espectro electromagnético IR, siendo los picos a 3 368.7, 1 611.2 y 1 031.6 cm^{-1} los más pronunciados. Asimismo, estos picos indican la existencia de grupos funcionales como hidroxilo y carboxilo, los cuales tendrán un papel crucial en la adsorción de metales pesados, en este caso As (III). Por ende, tales resultados afirman que el carbón activado elaborado a partir de lodos de una PTAR posee propiedades de adsorción.

Efecto de la concentración de As (III) en la adsorción

La Tabla 4 muestra que el porcentaje de adsorción de As (III) disminuye cuando la concentración aumenta debido a la limitada disponibilidad de sitios de adsorción sobre la superficie del carbón activado ante una mayor concentración del metal. Mientras que a menores concentraciones de As (III), el porcentaje de adsorción sube por la existencia de un mayor número de sitios activos por gramo del adsorbente disponibles para la deposición de iones metálicos a menores concentraciones.

Tabla 4. Ensayos de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de As (III).

C_o As (mg/l)	C_e As (mg/l)	Adsorción de As (III) (%)	q_e (mg/g)
0.247	0.004	98.4	0.02
0.406	0.007	98.3	0.02
0.564	0.038	93.3	0.03
0.683	0.05	92.6	0.04
0.801	0.063	92.1	0.05

Asimismo, los resultados evidencian la eficiencia del carbón activado a partir de lodos orgánicos de aguas residuales, ya que este adsorbente logró reducir la concentración de As (III) hasta 0.004 mg/l, valor que se encuentra por debajo del límite máximo permisible (LMP) de As (III) establecido por la OMS. Asimismo, estudios realizados por Wongrod *et al.* (2018) también demostraron la eficiencia de adsorción de los lodos de PTAR como carbón activado obteniendo un % de adsorción de 72 % para As (III). Sin embargo, este porcentaje fue menor al encontrado por la presente investigación, donde se obtuvo una eficiencia máxima del 98.4 %.

Por otro lado, existen estudios similares que muestran la eficiencia de lodos como carbones activos alcanzando porcentajes altos de adsorción en otros metales. Yang *et al.* (2010) demostraron que los lodos activos tienen una eficiencia de adsorción del 89 % para Zn (II).

Cinética de adsorción de As (III)

La aplicación de los modelos cinéticos a los datos experimentales de la adsorción de As (III) en función del tiempo se llevaron a cabo a fin de evaluar cuál de los modelos propuestos es el que mejor describe la cinética y el paso limitante en la adsorción del ion metálico en el adsorbente.

En la Tabla 5 se muestra los valores calculados para el modelo de cinética de adsorción de primer orden a partir de los ensayos realizados, con la variación del tiempo de contacto o agitación.

Tabla 5. Valores para la cinética de adsorción de primer orden.

t (h)	C_o As(III) (mg/l)	C_e As(III) (mg/l)	q_e (mg As III/g adsorbente)	q_t (mg As III/g adsorbente)	Log ($q_e - q_t$)
4	0.56	0.37	0.012	-1.905	0.283
8	0.56	0.24	0.020	-1.694	0.234
12	0.56	0.14	0.027	-1.574	0.204
16	0.56	0.07	0.031	-1.512	0.188
20	0.56	0.06	0.032	-1.500	0.185
24	0.56	0.04	0.033	-1.481	0.180

El gráfico mostrado en la Figura 4 detalla la aplicación del modelo de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción del As (III). De este gráfico se puede obtener la ecuación lineal de pseudo-primer orden, la cual es:

$$\text{Log } (q_e - q_t) = 0.2802 - 0.0048 t \quad (6)$$

De donde se deduce que la constante de pseudo primer orden (K_1) es de 0.01 h^{-1} , y la capacidad de adsorción en el equilibrio y para un tiempo t (q_1) es de 1.91.

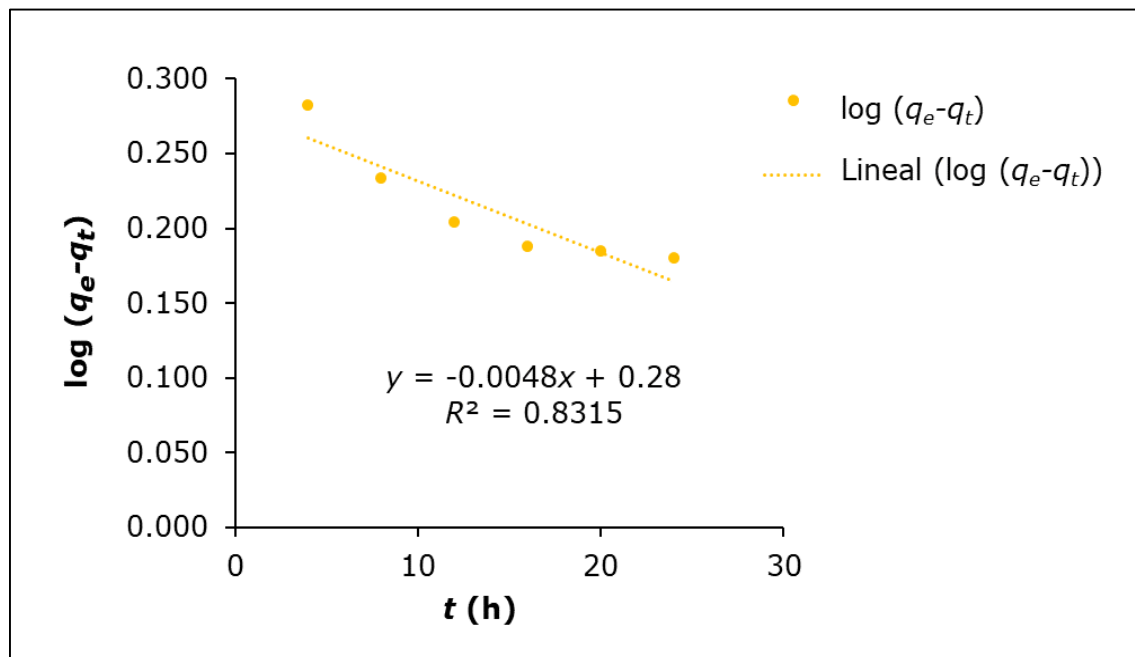


Figura 4. Cinética de pseudo primer orden para el As (III).

Por otro lado, en la Tabla 6 se muestran los valores calculados para el modelo de cinética de adsorción de segundo orden a partir de los ensayos realizados con la variación del tiempo de contacto o agitación.

Tabla 6. Valores para la cinética de adsorción de segundo orden.

t (h)	C_o As(III) (mg/l)	C_e As(III) (mg/l)	q_e (mg As III/g adsorbente)	t/q_e (h.g adsorbente /mg As III)
4	0.56	0.37	0.012	321.61
8	0.56	0.24	0.020	395.06
12	0.56	0.14	0.027	450.18
16	0.56	0.07	0.031	519.80
20	0.56	0.06	0.032	632.41
24	0.56	0.04	0.033	725.90

En la Figura 5 se muestra la aplicación del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción del As (III). De esta gráfico se puede obtener la ecuación lineal de pseudo-segundo orden, la cual es:

$$t/q_t = 227.18 + 20.022 t \quad (7)$$

De donde se deduce que la constante de pseudo segundo orden (K_2) es de 0.05 g/mg.h y la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_2) es de 1.91.

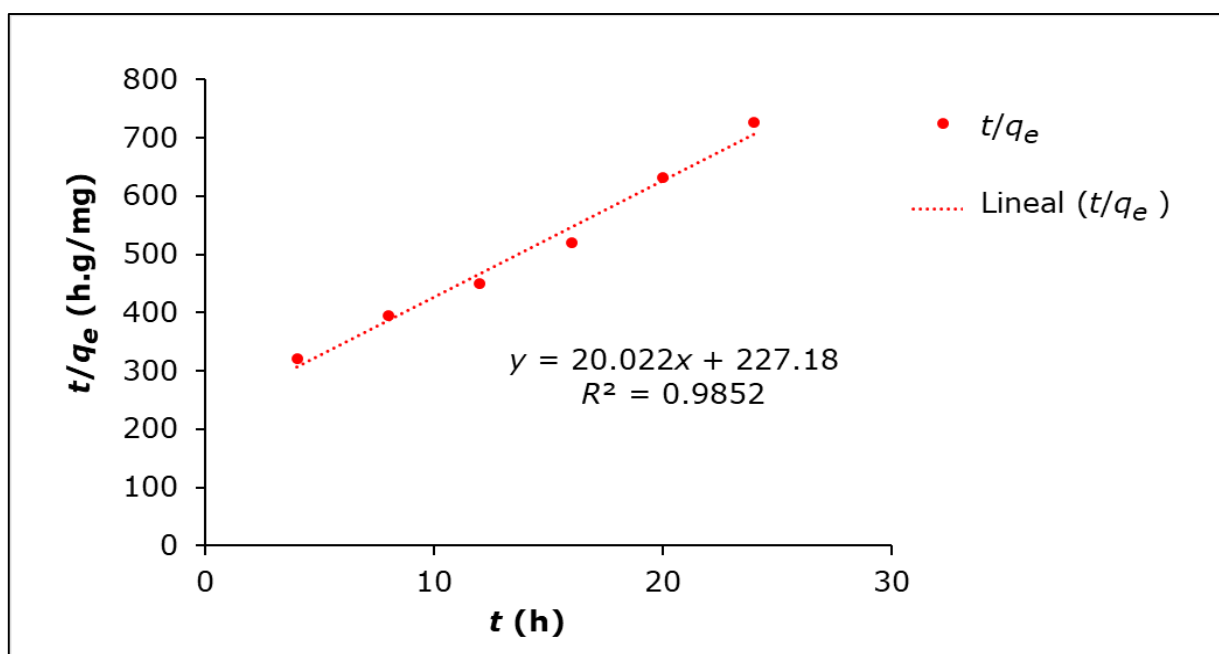


Figura 5. Cinética de pseudo-segundo orden para el As (III).

La Tabla 7 presenta las constantes de las cinéticas de adsorción de pseudo-primer y pseudo-segundo orden obtenidas para el As (III). Asimismo, se observa que los resultados presentan un alto ajuste con respecto al modelo de pseudo-segundo orden ($R^2 > 0.99$). Teniendo en cuenta que el modelo de pseudo-segundo orden se basa en el supuesto de que la velocidad de reacción es controlada por una quimisorción, se puede decir que el mecanismo de adsorción del As (III) del presente

estudio está determinado por un fenómeno químico, donde interviene el intercambio de iones entre el adsorbente y adsorbato (Agrafioti, Kalderis, & Diamadopoulos, 2014; Björklund & Li, 2017).

Tabla 7. Constantes de las cinéticas de pseudo-primer y segundo orden para el As (III).

Metal	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_1	k_1	R^2	q_2	k_2	R^2
As (III)	1.91	0.01	0.83	0.05	1.76	0.99

La cinética obtenida para el proceso de adsorción de la presente investigación es similar a la cinética de adsorción de As hallada por Wongrod *et al.* (2018), ya que al usar KOH como activante para la transformación de lodo de agua residual a carbón activado, lograron determinar que la cinética de adsorción que más se ajustaba al proceso era la de pseudo-segundo orden con un R^2 de 0.96. Asimismo, el valor de la constante de velocidad (k_2) encontrada por estos autores fue de 1.91 g/mg.h, valor similar al hallado en la presente investigación.

De la misma manera, los resultados del presente estudio concuerdan con lo encontrado por Tavares *et al.* (2012), quienes también determinaron que la cinética de adsorción de As (III) seguía el modelo de pseudo-segundo orden obteniendo un R^2 de 0.96.

Isoterma de adsorción de As (III)

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción del ion arsénico fueron evaluados utilizando modelos de la isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich.

En la Figura 6 se presenta el gráfico de los valores experimentales de la adsorción específica (C_{eq}/q_e) en función de la concentración del ion metálico en equilibrio (C_{eq}) y la forma lineal de la ecuación de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{q_e} = 20.51 C_e + 0.202 \quad R^2 = 0.96 \quad (8)$$

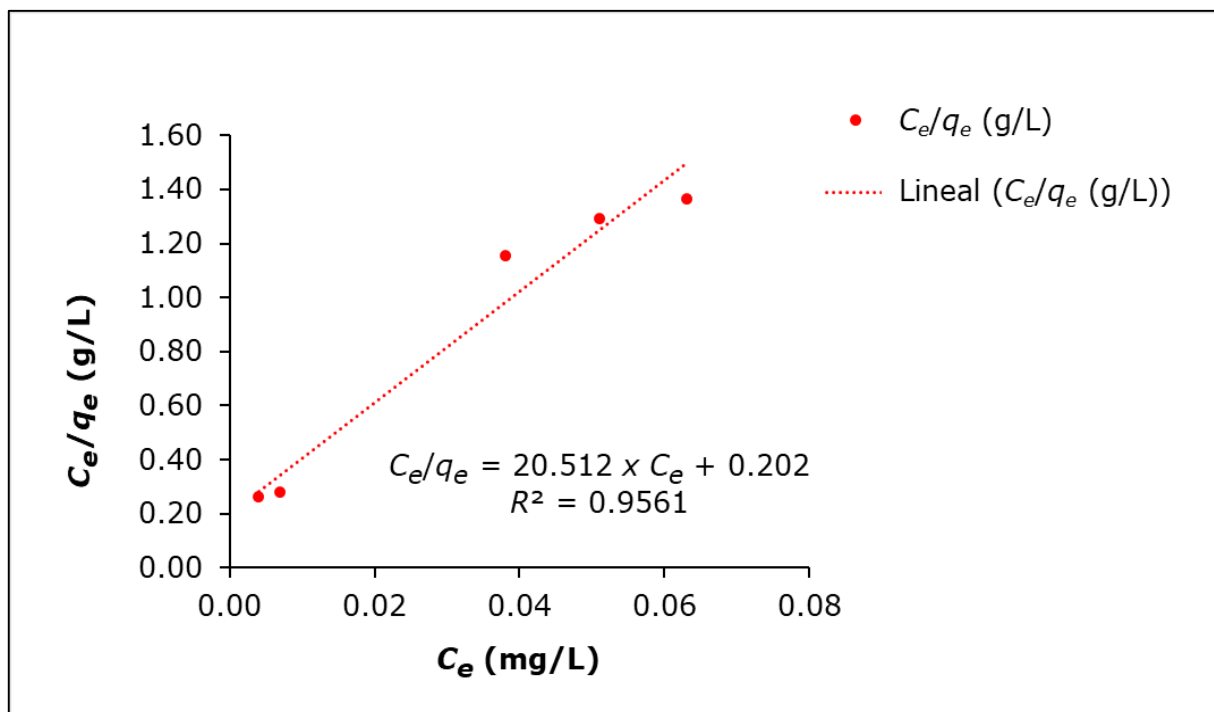


Figura 6. Isotherma de Langmuir para la adsorción de As (III) con carbón activado.

De los datos obtenidos se determina que la capacidad máxima de adsorción ($q_{e \text{ max}}$) es de 0.05 mg/g y la constante de equilibrio de adsorción (b) es de 101.54 l/mg. Asimismo, estos resultados muestran que la adsorción de As (III) en carbón activado se ajusta al modelo de Langmuir debido a que el valor de R^2 es de 0.96.

La Figura 7 muestra el gráfico de $\log q_e$ en función del $\log C_e$ y la forma lineal de la ecuación de Freundlich, la cual es:

$$\log q_e = 0.3342 \log C_e - 0.9626 \quad R^2 = 0.92 \quad (9)$$

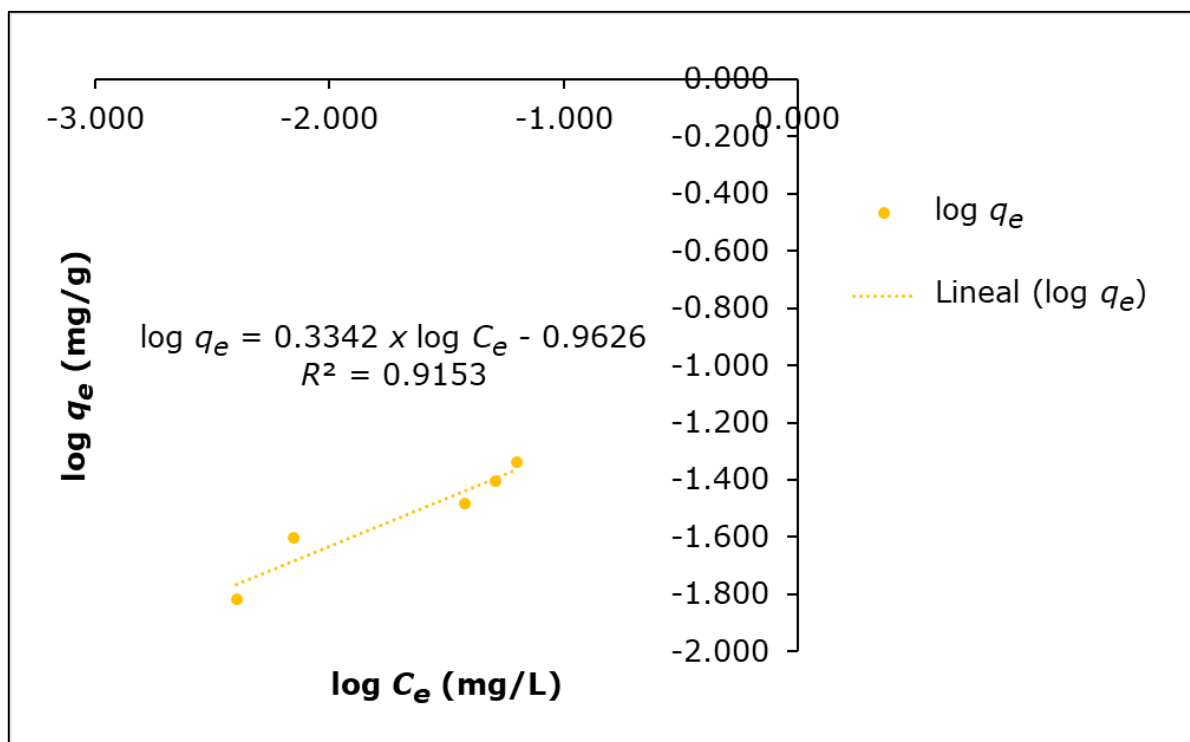


Figura 7. Isoterma de Freundlich para la adsorción de As (III) con carbón activado.

De los datos mencionados anteriormente, se determina que la constante de equilibrio de Freundlich (K_F) es de 0.11 ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{Ln/g}$), la intensidad de la ecuación ($1/n$) es de 0.33 y el exponente de Freundlich (n) es de 2.99.

En relación con los datos obtenidos a partir de la ecuación, se determina que la isotema de Freundlich es favorable, ya que el valor de n es mayor que 1. Asimismo, el valor de la pendiente ($1/n < 0.5$) de la Figura 7 demuestra la validez de la isoterma de Freundlich sobre el

intervalo de concentración de As (III) estudiado y afirma que la isoterma es favorable (Obregón, 2012). Estos valores son atribuidos a la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente con una distribución exponencial de la energía de los sitios de adsorción. Asimismo, estos resultados muestran que la adsorción de As (III) en carbón activado se ajusta al modelo de Freundlich debido a que el valor de R^2 es de 0.918.

Comparación entre la isoterma de Langmuir y Freundlich

En el gráfico de la Figura 8 se muestra el ajuste de los datos experimentales con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Observándose un mejor ajuste del modelo de Freundlich con los datos experimentales ($R^2 = 0.98$).

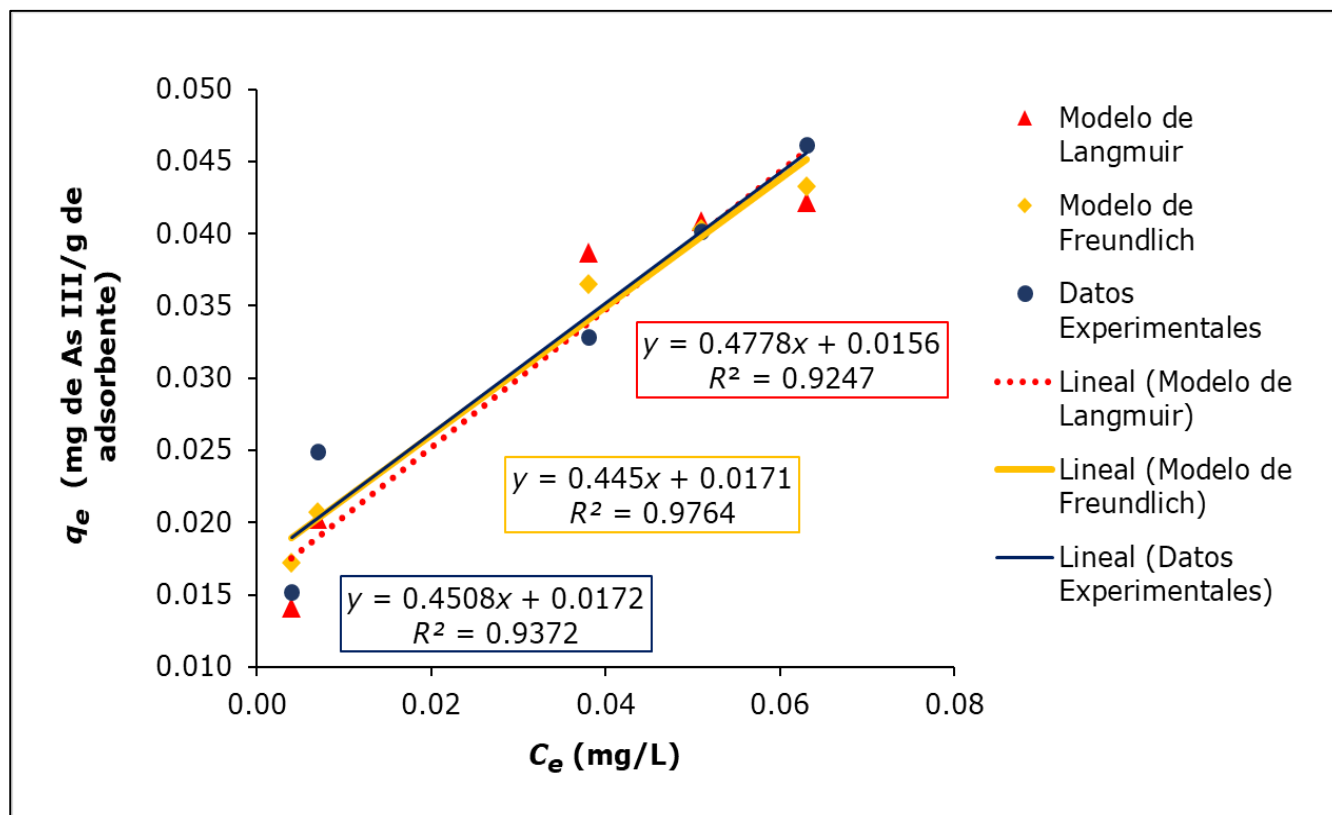


Figura 8. Ajuste de los datos experimentales de la adsorción de As (III) en carbón activado a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Asimismo, La Tabla 8 muestra que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las capacidades de adsorción de As (III) (q_e) de los datos experimentales e isoterma de Langmuir. Sin embargo, no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) entre los datos experimentales entre las capacidades de adsorción de As (III) (q_e) de los datos experimentales e isoterma de Freundlich. Por lo tanto, se puede afirmar que el modelo de Freundlich presenta un mejor ajuste a los datos experimentales. Es decir, la adsorción de As (III) puede ser por multicapa (Freundlich, 1907).

Tabla 8. T-test de variables independientes para la capacidad de adsorción de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Grupos 1, 2	Media Grupo 1	Media Grupo 2	<i>t</i> -valor	<i>Df</i>	<i>P</i>
E vs. L	0.031850	0.047715	-2.89470	8	0.020054
E vs. F	0.031850	0.023244	0.77484	8	0.460722

Conclusiones

El carbón activado sintetizado tiene una superficie nanoporosa con tamaño promedio de 86.7 nm con presencia de grupos funcionales como hidroxilo y carboxilo, que podría indicar una existencia de enlaces covalentes, y éstos podría manifestar que la adsorción de iones de As (III) haya sido un proceso químico.

Del estudio cinético se determinó que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden, lo cual permite establecer que la adsorción de iones de As (III) es el resultado de la interacción física y química del metal sobre la superficie del carbón activado.

De acuerdo con la correlación de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich, se evidenció que los datos experimentales se ajustan a ambos modelos. No obstante, acorde con el

análisis estadístico se puede evidenciar que al no existir diferencia significativa entre los datos experimentales de las capacidades de adsorción de As (III) (q_e) y la isoterma de Freundlich, el mejor ajuste de datos sería con el modelo de Freundlich. Por lo tanto, con base en los supuestos de la isoterma de Freundlich, el proceso de adsorción de As (III) se llevaría a cabo en centros energéticamente heterogéneos, donde los sitios de adsorción con la misma energía de interacción entre adsorbato y adsorbente están agrupados en pequeñas áreas.

El carbón activado elaborado a partir de lodos orgánicos de aguas residuales presentó una eficiencia del 98.4 % en la adsorción de iones de As (III) logrando reducir la concentración de este metal hasta 0.004 mg/l, valor que se encuentra por debajo del LMP establecido por la OMS para el consumo de agua.

Referencias

- Agrafioti, E., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.007>
- Bazrafshan, E., Faridi, H., Mostafapour, F. K., & Mahvi, A. H. (2013). Removal of arsenic from aqueous environments using moringa peregrina seed extract as a natural coagulant. *Asian Journal of Chemistry*, 25(7), 3557-3561. Recuperado de <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13647>

- Björklund, K., & Li, L. Y. (2017). Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 197, 490-497. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.011>
- Castro-de-Esparza, M. (2009). The presence of arsenic in drinking water in Latin America and its effect on public health. In: *Natural arsenic in groundwaters of Latin America* (pp. 17-29). Boca Ratón, USA: CRC Press/Balkema-Taylor & Francis Group.
- Chakraborti, D. (2016). Is WHO guideline value of arsenic in drinking water 10 ppb in the developing countries safe to drink? *BLDE University Journal of Health Sciences*, 1(1), 57. Recuperado de <https://doi.org/10.4103/2456-1975.183289>
- Chiang, P. C., & You, J. H. (1987). Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(6), 922-927. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/cjce.5450650606>
- CRC Press, Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., & Mukherjee, A. B. (2008). *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*. London: CRC Press/Balkeman.
- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57(1), 385-470. Recuperado de <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>

- Gallegos-Garcia, M., Ramírez-Muñiz, K., & Song, S. (2012). Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(5), 301-315. Recuperado de <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>
- George, C. M., Sima, L., Arias, M. H. J., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkleya, W., & Gilmana, R. H. (2014). Arsenic exposure in drinking water: An unrecognized health threat in Peru. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565-572. Recuperado de <https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496>
- Kadirvel, R., Sundaram, K., Mani, S., Samuel, S., Elango, N., & Panneerselvam, C. (2007). Supplementation of ascorbic acid and α -tocopherol prevents arsenic-induced protein oxidation and DNA damage induced by arsenic in rats. *Human and Experimental Toxicology*, 26(12), 939-946. Recuperado de <https://doi.org/10.1177/0960327107087909>
- Lu, G. Q., & Lau, D. D. (1996). Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation and Purification*, 10(2), 103-111. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(96\)00011-4](https://doi.org/10.1016/0950-4214(96)00011-4)
- Mandal, P. (2017). An insight of environmental contamination of arsenic on animal health. *Emerging Contaminants*, 3(1), 17-22. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2017.01.004>

- Murray, R. W. (2008). Nanoelectrochemistry: Metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores. *Chemical Reviews*, 108(7), 2688-2720. Recuperado de <https://doi:10.1021/cr068077e>
- Obregón, D. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna*. Lima, Perú: Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Park, E. S., Kang, B. S., & Kim, J. S. (2008). Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants. *Energy and Fuels*, 22(2), 1335-1340. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ef700586d>
- Rice, W. R., Eaton, A. D., & Baird, R. B. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (23rd ed.). Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le-Coq, L., Courcoux, P., & Cloirec, P. L. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - Application to air and water treatments. *Chemosphere*, 58(4), 423-437. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.003>

- Rojas, J. L., Gutiérrez, E. C., & Colina, G. de J. (2016). Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(4), 453-462. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/J.RIIT.2016.11.005>
- Rozada, F., Otero, M., Morán, A., & García, A. I. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresource Technology*, 99(14), 6332-6338. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.015>
- Rulkens, W. (2008). Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options. *Energy and Fuels*, 22(1), 9-15. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ef700267m>
- Shukla, S. R., Pai, R. S., & Shendarkar, A. D. (2006). Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology*, 47(3), 141-147. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.06.014>
- Tavares, D. S., Lopes, C. B., Coelho, J. P., Sánchez, M. E., Garcia, A. I., Duarte, A. C., Otero, M., & Pereira, E. (2012). Removal of arsenic from aqueous solutions by sorption onto sewage sludge-based sorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), 2311-2321. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1025-0>

- Tefera, D. T., Jahandar-Lashaki, M., Fayaz, M., Hashisho, Z., Philips, J. H., Anderson, J. E., & Nichols, M. (2013). Two-dimensional modeling of volatile organic compounds adsorption onto beaded activated carbon. *Environmental Science and Technology*, 47(20), 11700-11710. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/es402369u>
- Urbain, K., Aimé, S., Jacques, A., & Albert, T. (2013). Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(6), 168-171. Recuperado de <https://doi.org/10.5897/JECE2013.0264>
- Wongrod, S., Simon, S., van Hullebusch, E. D., Lens, P. N. L., & Guibaud, G. (2018). Changes of sewage sludge digestate-derived biochar properties after chemical treatments and influence on As (III and V) and Cd (II) sorption. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 135(August), 96-102. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.10.001>
- Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., & Luo, S. (2010). Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 22(5), 675-680. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60162-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60162-5)
- Yao, S., Liu, Z., & Shi, Z. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 6-13. Recuperado de <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-58>